

530,721

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 4 月 22 日 (22.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/033088 A1

(51) 国際特許分類: B01J 20/10, A23L 3/3436

(21) 国際出願番号: PCT/JP2002/010434

(22) 国際出願日: 2002 年 10 月 8 日 (08.10.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱瓦斯化学株式会社 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 杉本 顕 (SUGIMOTO, Ken) [JP/JP]; 〒125-0051 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京工場内 Tokyo (JP). 岩井 辰雄 (IWAI, Tatsuo) [JP/JP]; 〒125-0051 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱

瓦斯化学株式会社 東京工場内 Tokyo (JP). 関 高宏 (SEKI, Takahiro) [JP/JP]; 〒125-0051 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京工場内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目25番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

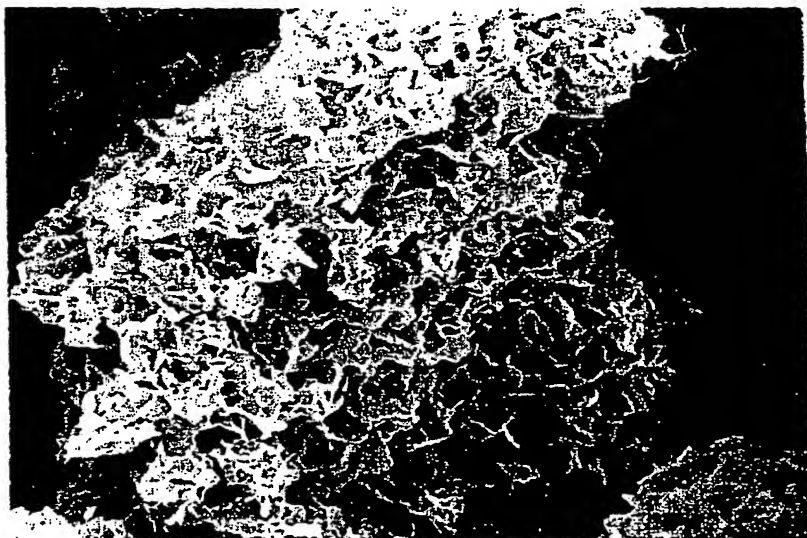
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: OXYGEN SCAVENGER COMPOSITION

(54) 発明の名称: 脱酸素剤組成物



(57) Abstract: An oxygen scavenger composition which comprises: 100 parts by weight of a support comprising a calcium silicate compound which is represented by the general formula $\text{CaO} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (wherein m is 1.6 to 6.5 and n is a positive number) and has a corollaceous crystal structure which is an aggregate of curved flaky crystals comprising gyrolite-form calcium silicate and amorphous silicon dioxide; and more than 210 parts by weight of an easily oxidizable organic composition deposited on the support. The oxygen scavenger composition has high flowability and, hence, oxygen scavenger packages can be efficiently produced. The composition has a high oxygen absorption per unit volume and, hence, the oxygen scavenger packages can have a compact shape. Since inclusion of iron ingredients as impurities can be avoided, the oxygen scavenger composition is not detected with a metal detector.

[続葉有]

WO 2004/033088 A1



(57) 要約:

本発明の脱酸素剤組成物は、一般式 $\text{CaO} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (但し、 m は1.6～6.5、 n は正の数) で示され、ジャイロライト型珪酸カルシウムと無定型の二酸化珪素からなる湾曲した板状結晶が集合した花冠状の結晶構造を有する珪酸カルシウム系化合物からなる担体100重量部と、前記担体に担持された210重量部を超える量の有機系易酸化性組成物とを含有する。本発明の脱酸素剤組成物は、流動性が大きいので、脱酸素剤包装体の生産性に優れ、単位容積当たりの酸素吸収量が大きく、コンパクトな形状の脱酸素剤包装体とすることが可能である。また、鉄成分が不純物として混入することが避けられるので、金属探知器に検出されない。

明 細 書

脱酸素剤組成物

5 技術分野

本発明は脱酸素剤組成物に関する。詳しくは、有機物を主剤とする有機系脱酸素剤組成物に関する。

背景技術

- 10 食品、医薬品などの保存技術の一つとして脱酸素剤による技術があり、カビ防止、酸化防止、変色防止などに使用されている。脱酸素剤は、通常、易酸化性組成物を通気性包装材料からなる小袋等に連続的に充填包装した脱酸素剤包装体として製造され、食品、医薬品などの保存物品とともに酸素を透過しにくい袋、容器などのガスバリア性包装体に収納して保存される。脱酸素剤としては、鉄などの易酸化性無機物を主剤とするもの、アスコルビン酸化合物、多価フェノール化合物、不飽和炭化水素化合物などの易酸化性有機物を主剤とするものなどが知られている。

- 鉄などの易酸化性無機物を主剤とする所謂無機系脱酸素剤は、食品・医薬品などの保存物品に適用した場合、金属性異物の混入を検査するために金属探知器を使用すると、これに感応する。この場合には、金属探知器に不感な有機物を主剤とする所謂有機系脱酸素剤が用いられている。

- 有機系脱酸素剤は、通常、主剤の有機物の他に酸素吸収活性、酸素吸収速度の調整、充填性などの粉体特性の改良のため、例えば、特開平5-269376号公報に記載されているように、無機ファイラーがともに用いられている。特に、液状の有機系脱酸素剤は、無機担体に担持されるが、天然物由来の無機担体には、酸化鉄などの鉄成分が不純物として含有されている場合があり、食品包装に適用する際には安全管理用の金属探知器に感応することがある。これを防ぐためには、天然物無機担体を酸洗浄して鉄成分の除去を行う方法が提案されている。

- 一方、天然物無機担体の代わりに、鉄成分が含まれない高純度の化学合成した無機担体を使用することが出来る。しかし、通常の合成無機担体は、粒度が小さ

く、微粉性のものが多く、その結果、充填時の流動性が悪いために、充填時に粉立ちが発生するといった問題点、また、液状の有機系脱酸素剤の担持量に限界があるために、単位容積あたりの脱酸素能力が鉄系脱酸素剤に比較してかなり低いといった問題点がある。

5 易酸化性組成物を通気性包装材料からなる小袋等に充填包装した脱酸素剤包装体では、脱酸素剤組成物容量当たりの易酸化性組成物の含有量が小さいと、目的とする酸素吸収量に対し多量の脱酸素剤組成物を使用せざるを得ず、その結果、脱酸素剤包装体一包当たりの通気性包装材料の使用量が増大してコストが嵩むといった問題点がある。

10 また、有機系易酸化組成物の易酸化物主剤として特にアスコルビン酸系化合物を用いた場合、この酸化反応を促進させる担体として活性炭が知られている。しかし、活性炭を担体に使用すると活性炭の粉立ちが発生し易く、これが脱酸素剤包装体の表面に付着した場合には、保存物品に再付着して外観を悪くするといった問題点がある。

15

発明の開示

本発明は、上記の問題点を解決し、金属探知器に検知されず、更に、多量の有機物を担持することができ、単位容積あたりの脱酸素能力が優れた、有機物を主剤とする脱酸素剤組成物を提供することを目的とする。単位容積あたりの脱酸素能力が優れた脱酸素剤は、酸素吸収量に比較して容量をとらないので、包装材料の20 使用量が低減される。

本発明者らは、上記の問題点の解決について鋭意研究を重ねた結果、一般式：



(但し、 m は1.6～6.5、 n は正の数)で示され、花冠状の結晶構造を有する珪酸カルシウム系化合物からなる担体は、その100重量部に対して210重量部を超える量の有機系易酸化性組成物を担持することができること、および、25 そのような多量の有機系易酸化性組成物を担持した珪酸カルシウム系化合物は、単位容積あたりの総脱酸素量、脱酸素速度及び取り扱い性に優れた、有機物を主剤とする脱酸素剤組成物であることを見出し、本発明を完成させるに至った。

30 特に、本発明の脱酸素剤組成物は、多量の有機系易酸化性組成物を担持してい

るために、単位容積あたりの脱酸素能力が大きい。そのため、脱酸素剤組成物を通気性包装材料で包装してなる脱酸素剤包装体のサイズを小さくすることができ、使用する通気性包装材料の使用量も小さくすることができるので、工業的に実施をする上で重要である。

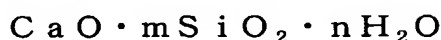
5

図面の簡単な説明

図1は、実施例1で使用した原末結晶構造の走査電子顕微鏡写真（約15,000倍）である。

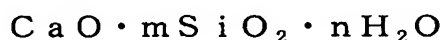
10 発明を実施するための最良の形態

珪酸カルシウム系化合物としては、約25種類の結晶性珪酸カルシウム系化合物と非晶性珪酸カルシウム系化合物が知られている。一般式：



で表される珪酸カルシウム系化合物のうち、 SiO_2/CaO のモル比が1.0
15 ～1.5の領域では、ゾノトライト (Xonotlite) 型、トバモライト (Tobermorite) 型、ジャイロライト (Gyrolite) 型などの結晶がある。

本発明において、有機系易酸化性組成物を担持するための担体として使用する珪酸カルシウム系化合物は、一般式：



20 （但し、 m は1.6～6.5、 n は正の数）で示され、花冠状の結晶構造を有する珪酸カルシウム系化合物である。

SiO_2/CaO のモル比 m は、1.6～6.5であり、1.7～4.2が好ましく、2.0～3.0がより好ましく、2.0～2.5が最も好ましい。 $\text{H}_2\text{O}/\text{CaO}$ のモル比 n は、正の数であり、1.0以上が好ましく、1.0～1.
25 5がより好ましい。

本発明で使用する珪酸カルシウム系化合物は、ジャイロライト型珪酸カルシウムと無定型の二酸化珪素からなる湾曲した板状結晶（花卉状結晶）からなり、これらの結晶が集合して花冠状の結晶構造となった、高度に空隙の発達した多孔質の粉体である。この珪酸カルシウム系化合物は、特異的に吸水量が高く、圧縮成
30 型性に優れた粉末として、化学的に合成される。

本発明で言う花冠状の結晶構造とは、花卉状、即ち湾曲した板状結晶が不規則に集合して形成された、バラの花に似た結晶構造（図1）であり、薄片が一定の方向ではなく多方向に成長した集合体からなるものを言う。花冠状の結晶構造を構成する花卉状結晶の大きさ及び形状は、使用する原料の種類、原料混合比、製造条件などによって幅があるが、一般には長手方向の径が0.1～30 μ m、厚みが0.005～0.1 μ m程度の円状、楕円状である。本発明でいう径とは、球状、角柱状、円柱状その他の形状からなる粒子の最大長を意味する。珪酸カルシウム系化合物の結晶構造は、図1に示したように、1万倍前後の走査電子顕微鏡写真により確認できる。

10 本発明で使用する花冠状珪酸カルシウム系化合物は、ジャイロライト型結晶構造に起因する大量の細孔を有する。このことが、珪酸カルシウム系化合物が優れた保水性を有する理由であると推定される。

珪酸カルシウム系化合物は、珪酸ナトリウム又は珪酸カリウム等の水溶性珪酸塩と、塩化カルシウム、硝酸カルシウム又は水酸化カルシウム等の水溶性カルシウム化合物とを5～100重量倍、好ましくは15～70重量倍の水溶性媒体中で反応させた後、150～250℃で1～50時間水熱反応させることにより、水不溶性粉末状として得られる。反応させるに際しては、例えばpHを調節することにより、不溶の二酸化珪素をジャイロライト型珪酸カルシウムの形成と同時に存在させる。不溶の二酸化珪素の存在が、花卉状及び花冠状の結晶構造の形成に寄与する（特開昭54-93698）。

20 本発明においては、化学合成された珪酸カルシウム系化合物を造粒して粒状物にし、これを乾燥させて担体として使用することが好ましい。造粒により包装袋に充填する際の脱酸素剤組成物粉末の飛散が抑制される。造粒の方法は、パンチングプレートに通す方法、転動による方法等を採用することができる。粒状物の平均粒子径は、一般に100 μ m以上が好ましく、100 μ m～15mmがより好ましく、300 μ m～10mmがさらに好ましい。特に好ましい粒子径は、球状に近い粒子であれば、100 μ m～5mmであり、角柱状、円柱状その他の細長い形状からなる粒子であれば、500 μ m～7mmである。平均粒子径100 μ m未満の粒子は、流動性が不十分であり、高速充填機による脱酸素剤自動包装に適さない。

造粒の際には、バインダーを添加しても良い。適当なバインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸、ポリウレタンなどの合成高分子化合物、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの可溶性セルロース化合物、グアーガム、キサントガム、
5 トラガントガム、カラギーナン、アルギン酸ナトリウムなどの天然高分子化合物などが挙げられる。バインダーを添加する場合、その使用量は、珪酸カルシウム系化合物 100 重量部（水分を除く）当たり、0.01～20 重量部、好ましくは、0.05～10 重量部、さらに好ましくは、0.5～5 重量部である。

造粒の際には、脱酸素反応を促進させたり、脱酸素反応により発生した臭気成分を除去するための添加物を添加しても良い。添加物としては、アルカリ金属水
10 酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、鉄塩、マンガン塩、銅塩、コバルト塩などの遷移金属塩触媒、炭酸塩、重炭酸塩などの炭酸ガス調整剤、シリカゲル、ゼオライトなどの吸着材、エチレン尿素、スルファミン酸などのアルデヒド除去剤が挙げられる。

15 更に、必要に応じて脱臭剤、流動性改良剤としての粉末フィラーなどを添加しても良い。添加の方法は、担体表面を被覆したり、別粒子として混合することも可能である。

また、化学合成された珪酸カルシウム系化合物を活性炭と共に混合造粒して平均粒子径 100 μm 以上の粒状物にし、これを担体として使用することができる。
20 造粒操作により、流動性が良く、粉立ちせず、包装材料への充填取り扱い性が良好で、かつ充填密度が高い脱酸素剤組成物が得られる。珪酸カルシウム系化合物と共に混合造粒担される活性炭は、椰子殻炭、木質炭、石炭系等の一般的に使用される活性炭である。本発明に使用される活性炭の形状は特に限定されるものではないが、珪酸カルシウム系化合物との混合性を考えた場合、平均粒子径 10～
25 100 μm の粉末状のものが好適に用いられる。

本発明において、活性炭と珪酸カルシウム系化合物の混合比は、活性炭の混合比を上げるほど脱酸素速度が増大し、特に低温においても比較的高い脱酸素速度が得られる。活性炭と珪酸カルシウム系化合物の混合比は、目的とする酸素吸収速度と酸素吸収容量によっても変わってくるが、珪酸カルシウム系化合物 100
30 重量部に対して、活性炭 10～150 重量部が好ましく、活性炭 30～100 重

量部がより好ましい。活性炭の配合比が大きすぎると、易酸化性組成物の含浸可能量が低下するため、脱酸素剤組成物容量当たりの総酸素吸収量が小さくなりすぎる。活性炭の配合比が小さすぎると、脱酸素速度の増大効果が小さくなる。

本発明において、有機系易酸化性組成物の使用量は、前記担体 100 重量部に対して 210 重量部以上、担持する。これにより容量が小さくても酸素吸収量が多い優れた脱酸素剤を得ることができる。有機系易酸化性組成物は、より多く担体に担持した方が良く、本発明の担体 100 重量部に対して、240 重量部以上を担持させることが好ましい。本発明の担体 100 重量部に対する担持量の上限は、通常 450 重量部、好ましくは 400 重量部である。工業的には、良好な流動性が維持される限界となる易酸化性組成物添加量を求め、この易酸化性組成物限界添加量の 9 割程度に相当する量を配合することが好ましい。

担持の方法は、乾燥させた担体に液体状の易酸化性組成物を含浸する。また、担体の調製を液体状の易酸化性組成物を含浸させながら行う方法、担体の造粒を液体状の易酸化性組成物を含浸させながら行う方法が適宜用いられる。

本発明において、担体に担持する有機系易酸化性組成物は、脱酸素剤の主剤である有機化合物、この有機化合物主剤を化学的に酸化され易い状態にするための添加物及び、所望により、水との混合物からなる。有機系易酸化性組成物は、水溶液状、スラリー状または油状の液体にして担体に含浸させることができるが、均一な溶液状であることが好ましい。

脱酸素剤の主剤である易酸化性有機化合物としては、例えば、アスコルビン酸及びその塩；エリソルビン酸及びその塩；エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール；グルコース、キシロースなどの単糖類；キシリトール、マンニトール、ソルビトールなどの糖アルコール；カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、没食子酸、ピロガロール及びトコフェロールなどの多価フェノール化合物；植物油、魚油、トール油などの不飽和油脂及びこれらの不飽和脂肪酸；ブタジエンオリゴマー、イソプレンオリゴマーなどの不飽和結合を有する重合物を挙げることが出来る。酸素吸収性能、入手しやすさ、価格などの点から、アスコルビン酸及びその塩、没食子酸並びにブタジエンオリゴマーが好ましく、アスコルビン酸及びその塩がより好ましく用いられる。

上記の有機化合物を化学的に酸化され易い状態にするための添加剤としては、

アルカリ金属化合物もしくはアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩などのアルカリ剤鉄塩、マンガン塩、銅塩、コバルト塩などの遷移金属塩触媒、などが挙げられ、この中から適宜1種ないしは数種を選択して用いればよい。

担体に担持する易酸化性有機物は、担持量が多いほど酸素吸収性能が増加し好ましい。このため、易酸化性有機物と水の割合は、溶解度、溶解液の粘度にもよるが、易酸化性有機物が析出しない範囲で出来るだけ高濃度である方が好ましい。アスコルビン酸（塩）を易酸化性有機物として使用する場合は、アスコルビン酸（塩）100重量部に対して、水60～200重量部、アルカリ剤1～35重量部、遷移金属塩触媒5～30重量部を配合してなる易酸化性組成物が好適である。

- 10 多価アルコールを易酸化性有機物として使用する場合は、多価アルコール100重量部に対して、水15～115重量部、遷移金属塩触媒3～6重量部を配合してなる易酸化性組成物が好適である。また、添加物量は易酸化性有機物や用いる添加剤によって最適濃度は変わってくるが、添加剤の割合を高濃度にするほど酸素吸収能力は向上し好ましいが、保存安定性や大気下での取り扱い時に失効するという問題、コストへの影響が大きくなると言った問題があるため添加量を増やし過ぎることは好ましくない。

- 20 本発明の脱酸素剤組成物は、これを通気性包装材料で包装して脱酸素剤包装体として用いることができる。通気性包装材料は、紙、樹脂フィルム、不織布、開孔した樹脂フィルム、又は、これらの積層体が使用される。本発明の脱酸素剤組成物を通気性包装材料で包装してなる脱酸素剤包装体は、脱酸素剤組成物が多量に包装された大型の脱酸素剤包装体であっても金属探知器に検知されることがない。

以下に実施例を挙げ、本発明をより具体的に説明する。但し、本発明はこれら実施例に制限されるものではない。

- 25 本発明で用いた実験方法を以下に記載する。

(1) 流動性測定

J I S K - 6 7 2 1 に定める器具である漏斗を脱酸素剤組成物が円滑に落下する場合を流動性良好（A）とし、落下が中断する場合または全く落下しない場合を流動性不良（B）とした。

- 30 (2) 金属探知器適性測定

脱酸素剤組成物 20 g をポリエチレン袋に充填し、0.6 mm φ の鉄球を検知し、0.5 mm φ の鉄球を検知しない条件に調整した金属探知器（アンリツ工業（株）製）にかけた。検知されない場合を（A）、検知された場合を（B）とした。

（3）総脱酸素量測定

- 5 脱酸素剤組成物 2 g を、開孔ポリエチレン／紙／開孔ポリエステルをこの順にラミネートした包装材料を用いて開孔ポリエチレンを内側にして形成した袋内に開口部から充填し、開口部を熱シールにより閉じて脱酸素剤包装体とした。この脱酸素剤包装体をポリエステル／アルミ箔／ポリエチレンの積層体からなるガスバリアー性袋内に過剰量の湿潤空気（2 L）とともに封入し、25℃又は5℃下
- 10 に十分な時間（7日間）放置して酸素吸収させた後、ガスバリアー性袋内酸素濃度をガスクロマトグラフにより分析して、酸素濃度の減少から脱酸素剤組成物の見かけ容量（1 mL）当たりの酸素吸収量（mL O₂）を総脱酸素量として算出した。

（4）初期脱酸素速度測定

- 15 25℃又は5℃下にて4時間放置した他は前記操作と同様の操作を行い、酸素濃度の減少から、脱酸素剤組成物の見かけ容量（1 mL）当たりの初期4時間の酸素吸収量を求め、初期1時間平均の脱酸素量を初期脱酸素速度として算出した。

実施例 1

- 平均粒子径 25 μm の、ジャイロライト型珪酸カルシウムと無定型二酸化珪素
- 20 からなる花冠状の湾曲板状結晶からなる珪酸カルシウム系化合物粉体（（株）トクヤマ製、商品名フローライト R；以下、「原料粉末」という）0.5 kg と水 1.8 L 及びバインダーとしてポリ酢酸ビニルエマルジョン 50% 水溶液 0.08 kg を混合後、直径 1.0 mm の円形開孔を施したパンチングプレートから押し出し造粒し、短径 1.0 mm、長さ 2～5 mm の円柱状粒状物 2.3 kg を得
- 25 た。これを整粒機に通した後、流動層乾燥機を用い、100℃で30分間、実質的に水分を含まなくなるまで熱風乾燥して 0.6 kg の担体 1 を得た。

- なお、原料粉末は、 $\text{CaO} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （ m は 2.0～2.5、 n は 1.0～1.5）の一般式で表され、 SiO_2 ：56～63 wt%、 CaO ：20～27 wt%、 Al_2O_3 ：0.3～0.6 wt%、 Na_2O ：0.2～0.6
- 30 wt%、 Fe_2O_3 ：0.1 wt% 未満の化学組成であった。

一方、アスコルビン酸ナトリウム 45 % 水溶液 10 kg に硫酸第一鉄 7 水塩 0.8 kg、炭酸ナトリウム 1.0 kg を溶解して水溶液状の易酸化性組成物を用意した。

前記担体 1 の一部に前記易酸化性組成物を少量ずつ添加、混合しながら含浸し、
5 添加量の異なる脱酸素剤組成物を得た。添加量の異なる各脱酸素剤組成物の流動性を評価して、流動性良好である限界となる易酸化性組成物の添加量を限界添加量として求めた。

次に、前記担体 1 を 0.1 kg 使用し、これに前記限界添加量の 90 % に相当する、0.34 kg の前記易酸化性組成物を少量ずつ添加、混合しながら含浸し、
10 脱酸素剤組成物 1 を得た。

得られた脱酸素剤組成物 1 の流動性、金属探知器適性、総脱酸素量及び脱酸素速度を前記方法にて分析した。結果は、表 1 に示した。

実施例 2

原料粉末 0.4 kg、粉末活性炭 0.1 kg、水 1.7 l 及び 50 % ポリ酢酸
15 ビニルエマルジョン 0.08 kg を混合後、実施例 1 と同様に造粒、乾燥し、0.6 kg の担体 2 を得た。

次に、前記得られた担体 2 を 0.1 kg 使用し、実施例 1 と同様に、これに易酸化性組成物限界添加量の 90 % に相当する 0.28 kg の前記易酸化性組成物を少量ずつ添加、混合しながら含浸し、脱酸素剤組成物 2 を得た。

20 得られた脱酸素剤組成物 2 の流動性、金属探知器適性、総脱酸素量及び脱酸素速度を前記方法にて分析した。結果は、表 1 に示した。

実施例 3

原料粉末 0.3 kg、粉末活性炭 0.2 kg、水 1.7 l 及び 7 % ポリビニルアルコール水溶液 0.48 kg を混合後、実施例 1 と同様に造粒、乾燥し、
25 0.6 kg の担体 3 を得た。

次に、前記得られた担体 3 を 0.1 kg 使用し、実施例 1 と同様に、これに易酸化性組成物限界添加量の 90 % に相当する 0.25 kg の前記易酸化性組成物を少量ずつ添加、混合しながら含浸し、脱酸素剤組成物 3 を得た。

得られた脱酸素剤組成物 3 の流動性、金属探知器適性、総脱酸素量及び脱酸素
30 速度を前記方法にて分析した。結果は、表 1 に示した。

比較例 1

一次粒子径 $0.05 \mu\text{m}$ の化学合成された粉末二酸化珪素（シオノギ製薬（株）製、商品名カープレックス） 0.5 kg 、水 1.8 l 及び 50% ポリ酢酸ビニルエマルジョン 0.08 kg を混合後、実施例 1 と同様に造粒、乾燥し、 0.6 kg の担体 4 を得た。

次に、前記得られた担体 C を 0.1 kg 使用し、実施例 1 と同様にして、これに易酸化性組成物限界添加量の 90% に相当する 0.20 kg の前記易酸化性組成物を少量ずつ添加、混合しながら含浸し、脱酸素剤組成物 4 を得た。

得られた脱酸素剤組成物 C の流動性、金属探知器適性、総脱酸素量及び脱酸素速度を前記方法にて分析した。結果は、表 1 に示した。

比較例 2

直径 1 mm 、長さ $2 \sim 6 \text{ mm}$ の水分を実質的に含まない円柱状焼成珪藻土を 0.1 kg 使用し、実施例 1 と同様に、これに易酸化性組成物限界添加量の 90% に相当する 0.10 kg の前記易酸化性組成物を少量ずつ添加、混合しながら含浸し、脱酸素剤組成物 5 を得た。

得られた脱酸素剤組成物 5 の流動性、金属探知器適性、総脱酸素量及び脱酸素速度を前記方法にて分析した。結果は、表 1 に示した。

比較例 3

天然珪酸カルシウムであるワラストナイト（Wollastonite）粉末 0.1 kg に前記易酸化性組成物を実施例 1 と同様に含浸させようとしたが、易酸化性組成物を少量加えた段階で全体が塊状になってしまい、流動性のある脱酸素剤組成物を調製することは到底できなかった。

比較例 4

粒径 $150 \sim 1000 \mu\text{m}$ の粒状活性炭を 0.1 kg 使用し、実施例 1 と同様に、これに易酸化性組成物限界添加量の 90% に相当する 0.19 kg の前記易酸化性組成物を少量ずつ添加、混合しながら含浸し、脱酸素剤組成物 6 を得た。

得られた脱酸素剤組成物 6 の流動性、金属探知器適性、総脱酸素量及び脱酸素速度を前記方法にて分析した。結果は、表 1 に示した。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3
使用担体	花冠状担体造粒品	花冠状担体/活性炭 (8/2)造粒品	花冠状担体/活性炭 (6/4)造粒品
易酸化性組成物含浸量 (重量部／担体 1 重量部)	3.4	2.8	2.5
流動性	A	A	A
金属探知器適性	A	A	A
総脱酸素量 (mLO ₂ /mL 組成物)			
25℃	63	59	55
5℃	46	43	40
初期脱酸素速度 (mLO ₂ /h/mL 組成物)			
25℃	6.8	7.0	8.5
5℃	2.3	2.5	3.3

表 1 (続き)

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
使用担体	二酸化珪素造粒品	珪藻土造粒品	ワラストナイト	破碎活性炭
易酸化性組成物含浸量 (重量部／担体 1 重量部)	2.0	1.0	≪1.0	1.9
流動性	A	A	B	A
金属探知器適性	A	B	B	A
総脱酸素量 (mLO ₂ /mL 組成物)				
25℃	43	28	—	31
5℃	27	16	—	21
初期脱酸素速度 (mLO ₂ /h/mL 組成物)				
25℃	5.0	5.5	—	6.5
5℃	2.2	1.7	—	3.5

産業上の利用の可能性

- 本発明で使用する担体は、従来の担体と比べ液状の有機系易酸化性組成物を大量に含浸出来、しかも粉粒体としての流動性を保持する。その結果、単位体積当たりの酸素吸収能力を大きくすることができ、より小型で使いやすく、かつ包装材料コストの低減された脱酸素剤を得ることができる。

本発明の脱酸素剤組成物は、流動性が大きいので、取り扱いやすく、小袋への充填性、すなわち、脱酸素剤包装体の生産性に優れる。さらに、単位容積当たりの総酸素吸収量及び酸素吸収速度が大きいので、コンパクトな形状の脱酸素剤包装体とすることが可能になり、しかも金属探知器に検出されない脱酸素剤包装体

5 を提供することが出来る。

担体が、珪酸カルシウム系化合物と活性炭との混合物からなる場合には、低温においても脱酸素速度の比較的高い非鉄系脱酸素剤組成物が提供される。

請 求 の 範 囲

1. 一般式：



- 5 (但し、 m は1.6～6.5、 n は正の数)で示され、ジャイロライト型珪酸カルシウムと無定型の二酸化珪素からなる湾曲した板状結晶が集合した結晶構造を有する珪酸カルシウム系化合物からなる粒状物からなる担体100重量部と、前記担体に担持された210重量部を超える量の有機系易酸化性組成物とを含有することを特徴とする脱酸素剤組成物。
- 10 2. 前記有機系易酸化性組成物を、前記担体100重量部に対して240重量部を超える量、担持せしめてなる請求項1記載の脱酸素剤組成物。
3. 前記担体が、珪酸カルシウム系化合物100重量部及びバインダー0.01～20重量部を混合造粒してなる粒状物である請求項1または2記載の脱酸素剤組成物。
- 15 4. 前記担体が、珪酸カルシウム系化合物100重量部、活性炭10～150重量部及びバインダー0.01～20重量部を混合造粒してなる粒状物である請求項1または2記載の脱酸素剤組成物。
5. 前記バインダーが、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸、ポリウレタン、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、グアーガム、キサントガム、トラガントガム、カラギーナン、およびアルギン酸ナトリウムからなる群より選ばれた少なくとも一の化合物である請求項3または4記載の脱酸素剤組成物。
- 20 6. 前記式中、 n が1.0～1.5である請求項1～5のいずれかに記載の脱酸素剤組成物。
- 25 7. 前記有機系易酸化性組成物が、易酸化性有機化合物、前記易酸化性有機化合物を化学的に酸化され易い状態にするための添加剤及び／又は水を含有する請求項1～6のいずれかに記載の脱酸素剤組成物。
8. 前記易酸化性有機化合物が、アスコルビン酸、アスコルビン酸塩、エリソルビン酸、エリソルビン酸塩、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、グルコース、キシロース、キシリトール、マンニトール、ソルビトール、
- 30

カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、没食子酸、ピロガロール、トコフェロール、植物油、魚油、トール油、植物油由来の不飽和脂肪酸、魚油由来の不飽和脂肪酸、トール油由来の不飽和脂肪酸、ブタジエンオリゴマー、およびイソプレンオリゴマーからなる群より選ばれた少なくとも一の有機化合物である請求項 7

5 記載の脱酸素剤組成物。

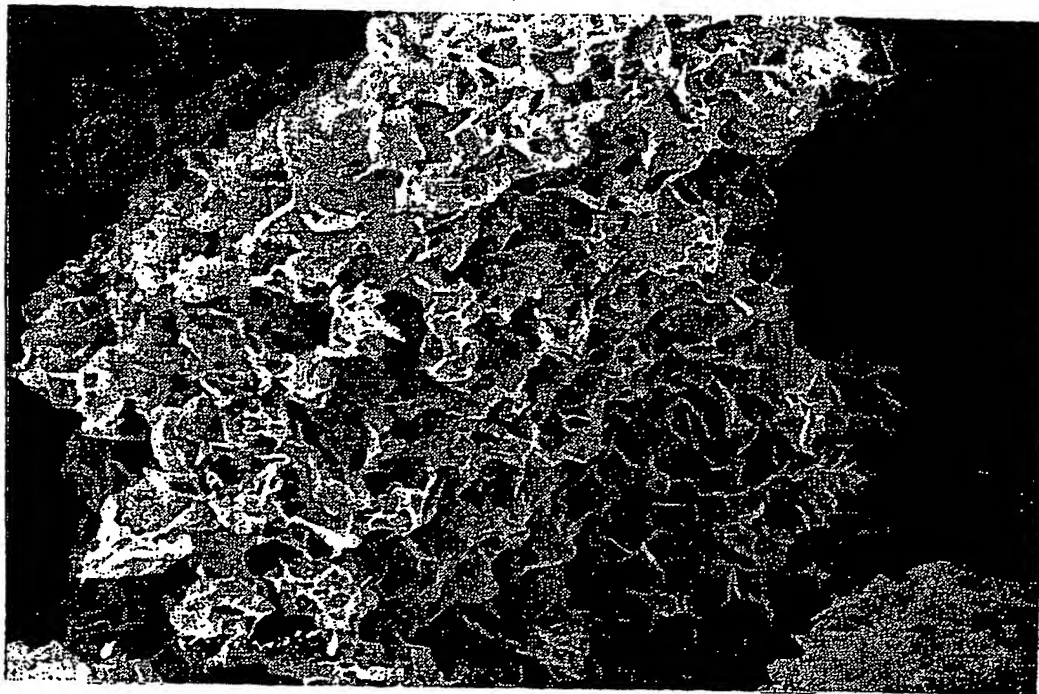
9. 前記添加剤が、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、鉄塩、マンガン塩、銅塩、コバルト塩、炭酸塩、および重炭酸塩からなる群より選ばれた少なくとも一種である請求項 7 または 8 記載の脱酸素剤組成物。

10 10. 前記有機系易酸化性組成物が、アスコルビン酸（塩）100重量部に対して、水60～200重量部、アルカリ剤1～35重量部、遷移金属塩触媒5～30重量部を配合してなる組成物である請求項 7～9 のいずれかに記載の脱酸素剤組成物。

15 11. 前記有機系易酸化性組成物が、多価アルコール100重量部に対して、水15～115重量部、遷移金属塩触媒3～6重量部を配合してなる組成物である請求項 7～9 のいずれかに記載の脱酸素剤組成物。

12. 請求項 1～10 のいずれかに記載の脱酸素剤組成物を通気性包装材料で包装してなる脱酸素剤包装体。

⑤ 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10434

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J20/10, A23L3/3436

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J20/10, A23L3/3436

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-287871 A (Oji Paper Co., Ltd.), 27 October, 1998 (27.10.98), Claims; page 2, right column, Par. No. [0008] to page 3, right column, Par. No. [0016] (Family: none)	1-12
A	JP 10-140129 A (Oji Paper Co., Ltd.), 26 May, 1998 (26.05.98), Claims; page 2, right column, Par. No. [0006] to page 3, left column, Par. No. [0015] (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 22 November, 2002 (22.11.02)	Date of mailing of the international search report 10 December, 2002 (10.12.02)
---	--

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10434

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5180518 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 19 January, 1993 (19.01.93), Full text & JP 2-284646 A & JP 2-284645 A & JP 2-284647 A & JP 3-008441 A & JP 3-010663 A & JP 3-010664 A & EP 394822 A1	1-12
A	JP 3-086238 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 11 April, 1991 (11.04.91), Claims; page 2, upper right column, line 20 to page 3, upper left column, line 7 (Family: none)	1-12
A	JP 1-202281 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 15 August, 1989 (15.08.89), Claims; page 2, upper right column, line 8 to lower left column, line 5 (Family: none)	1-12
A	US 4226636 A (Tokuyama Soda Kabushiki Kaisha), 07 October, 1980 (07.10.80), Full text & JP 54-093698 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ B01J20/10, A23L3/3436		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ B01J20/10, A23L3/3436		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996 日本国公開実用新案公報 1971-2002 日本国登録実用新案公報 1994-2002 日本国実用新案登録公報 1996-2002		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPI		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-287871 A (王子製紙株式会社), 1998. 10. 27, 特許請求の範囲, 第2頁右欄【0008】 —第3頁右欄【0016】, (ファミリーなし)	1-12
A	JP 10-140129 A (王子製紙株式会社), 1998. 05. 26, 特許請求の範囲, 第2頁右欄【0006】 —第3頁左欄【0015】, (ファミリーなし)	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列举されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	22. 11. 02	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 新居田 知生 印 電話番号 03-3581-1101 内線 6424

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 5180518 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) , 1993. 01. 19, 全文 & JP 2-284646 A & JP 2-284645 A & JP 2-284647 A & JP 3-008441 A & JP 3-010663 A & JP 3-010664 A & EP 394822 A1	1-12
A	JP 3-086238 A (凸版印刷株式会社) , 1991. 04. 11, 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第20行- 第3頁左上欄第7行, (ファミリーなし)	1-12
A	JP 1-202281 A (凸版印刷株式会社) , 1989. 08. 15, 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第8行-左 下欄第5行, (ファミリーなし)	1-12
A	US 4226636 A (TOKUYAMA SODA KABUSHIKI KAISHA) , 1980. 10. 07, 全文 & JP 54-093698 A	1-12